PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-203876

(43)Date of publication of application: 25.07.2000

(51)Int.CI.

C03C 4/00 CO3C 3/064 CO3C 3/066 CO3C 3/089 CO3C 3/091 CO3C 3/093 CO3C 14/00 C08K 3/40 C08L101/00

(21)Application number: 10-372725

(71)Applicant:

NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing:

28.12.1998

(72)Inventor:

NAKADA KAZUO

(54) ANTIMICROBIAL GLASS AND RESIN COMPOSITION CONTAINING THE GLASS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silver-containing antimicrobial glass hardly causing discoloration of a resin when the silvercontaining glass is added to the resin.

SOLUTION: This glass is a borosilicate-based silver-containing antimicrobial glass containing 0-4.9 wt.% alkali metal oxide, and preferably comprises 0-4.9 wt.% (Na2O+K2O+Li2O), 10-60 wt.% B2O3, 10-60 wt.% SiO2, 0-20 wt.% Al2O3, 0-20 wt.% (CaO+MgO+BaO), 0-30 wt.% ZnO, and 0.05-5.0 wt.% Ag2O.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-203876 (P2000-203876A)

(43)公開日 平成12年7月25日(2000.7.25)

					(30) 231	л ப	1 MAIL	L 1 /11	20 L1 (2000.1.20)
(51) Int.Cl.7		鎖別記号	FI						テーマコート゚(参考)
C 0 3 C	4/00		C 0	3 C	4/00				4G062
	3/064				3/064				4J002
	3/066				3/066				
	3/089				3/089				
	3/091				3/091				
	·	審查請	永請求	請求以	•	OL	(全	7 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	•	特顯平10-372725	(71)	出願人			试会社		
(22)出顧日		平成10年12月28日(1998, 12, 28)							3丁目5番11号
(OL) ELEMEN		+M210+12/12011 (1000, 12.20)	(72)	発明者			7776	1612211	9]日9年11万
			(12)	元列 19			CK B 小	2 % 4000	番地 日本硝子
					総維株			*****************	無地 口种明丁
			(74)	代理人			LPI		
			(14)	10生八			z 161-1-		
•					井理工	人多	精市		
									最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性ガラス及びそのガラスを含有する樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 銀含有抗菌性ガラスを樹脂に含有させたときに、樹脂の変色が少ない銀含有抗菌性ガラスを提供する。

【解決手段】 アルカリ金属酸化物を $0\sim4$. 9重量% 含む硼珪酸系銀含有抗菌性ガラスであり、好ましくは、重量%で表示して、 $Na_1O+K_2O+Li_2O0\sim4$. 9、 B_2O , $10\sim60$ 、SiO, $10\sim60$ 、AI, O, $0\sim20$ 、CaO+MgO+BaO $0\sim20$ 、ZnO $0\sim30$ 、 Ag_2O 0. $05\sim5$. 0 を含有する抗菌性ガラスである。

7

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属酸化物を0~4.9<u>重量</u>% 含む砌珪酸系銀含有抗菌性ガラス。

1

【請求項2】 重量%で表示して、

$Na_2O+K_2O+Li_2O$	0~4.9
B, O,	10~60
S i Oz	10~60
A 1, 0,	0~20
CaO+MgO+BaO	0~20
ZnO	0~30
Ag,O	0.05~5.0

を含有する請求項1に記載の抗菌性ガラス。

【請求項3】 微小体である請求項1または2に記載の 抗菌性ガラス。

【請求項4】 熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂に請求項2 に記載の前記抗菌性ガラスを含有させた抗菌性樹脂組成物。

【請求項5】 前記抗菌性ガラスの含有量は、0.05 ~10重量%である請求項4に記載の抗菌性樹脂組成物。

【請求項6】 強化材として無機繊維を含有させた請求 項4または5に記載の抗菌性樹脂組成物。

【請求項7】 前記無機繊維はガラス繊維である請求項6に記載の抗菌性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】との発明は、菌の増殖を抑制 し、かつ菌を減少させる性質(以後、抗菌性という)を 持つガラス、及びそのガラスを含有する樹脂組成物に関 する。

[0002]

【従来の技術】銀又は銀イオンは、接触した菌を破壊する性質が優れているため、ガラスに銀を保持させ、必要時に銀又は銀イオンを溶出させる技術が開発されている。

【0003】例えば、硼珪酸ガラスに銀を含有させた無機系抗菌剤が挙げられる。上記無機系抗菌剤は、通常はフレーク又は粉末の状態で製品、特に熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂と混ぜ合わせて使用される。この抗菌性樹脂製品の表面に水が付着すると、無機系抗菌剤中の銀が水分中に徐々に溶けだし、当該樹脂製品の表面に銀又は銀イオンが存在するようになる。この結果、当該樹脂製品の表面は、付着した菌に対して抗菌性を示す。

【0004】しかし、上記抗菌性樹脂は成形時に於ける加熱、或いは熱水中での使用に於いて銀による変色が発生するという問題があった。

【0005】上記銀による製品の外観変色を防止するために、銀を使用しない、すなわちアンモニア又はアミンをイオン交換により担持させた抗菌剤が開発されている(特開平1-24860号公報)。

[0006]また、特開平8-231800号公報には、抗菌性樹脂の成形時および成形後の経時的変色を防止するために、銀を含有しない抗菌性ガラスとして、重量%で表示して、

SiO, $25\sim60$, B,O, $18\sim60$, A1,O, $0\sim20$, R,O $8\sim30$,

(RはLi、NaおよびKであり、R,Oはそれら酸化 10 物の合計)

R'O 0~20

(R' はCa、Mg、Zn、およびBaであり、R' O はそれら酸化物の合計)

Ag $_{1}$ O+CuO 0または0.05未満、からなる組成を有する水溶解性ガラス粉末およびこのガラス粉末を0.1~15重量%の比率で樹脂中に分散含有させた抗菌性樹脂組成物が記載されている。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述のアンモ 20 ニア又はアミンを担持させた抗菌剤および上述の銀を含 有しない抗菌性ガラスは、抗菌性樹脂の変色を防止する ものの、その抗菌性は前記銀含有の無機系抗菌剤に比べ ると十分とはいえない。

【0008】この発明は、以上のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、銀イオンを含有させることにより良好な抗菌性を発揮するガラスを樹脂に含有させた場合に、外観変色の少ない樹脂組成物を提供することにある。

[0009]

30 【課題を解決するための手段】本発明者は、従来、硼珪酸系銀含有抗菌性ガラスの溶融を容易にするために添加されていた酸化ナトリウム等のアルカリ金属酸化物の含有量を0~4.9重量%に減少させることにより、この抗菌性ガラスを配合した抗菌性樹脂の変色を防止することを見い出した。すなわち、本発明は、アルカリ金属酸化物を0~4.9重量%含む硼珪酸系銀含有抗菌性ガラスである。

【0010】本発明の硼珪酸系銀含有抗菌性ガラスは、 重量%で表示して、

10	Na2O+K2O+Li2O	0~4.9
	B ₂ O ₃	10~60
	S i O₂	10~60
	A 1,0,	0~20
	CaO+MgO+BaO	0~20
	ZnO	0~30
	Δ φ . Ο	0 05~5 0

を含有することが好ましい。

【0011】本発明において、SiO、成分はガラスの 骨格をなす必須成分であり、その含有量は10~60重 50 量%であることが好ましく、さらに好ましくは25~5 5重量%である。10重量%未満では銀イオン、亜鉛イ オン及びガラス成分の溶出量が多すぎて抗菌性ガラス用 組成物としての寿命(または耐久性)が極度に短くな る。逆に60重量%を越えると粘性が増大してガラスの 溶融が困難になるとともに、銀イオンの溶出量が少なす ぎて抗菌性が十分でない。

【0012】酸化ホウ素(B,O,)成分は必須成分で あり、ガラス骨格を形成し、ガラスの溶出を促進すると ともに、銀イオンと結合するホウ素イオンを与えて銀イ オンの安定に寄与する。その含有量は10~60重量% であることが好ましく、さらに好ましくは20~50重 量%である。10重量%未満では銀イオンの溶出量が少 なすぎるため、抗菌性は弱く、かつガラス中に金属銀が 析出しやすくなる。60重量%を越えるとガラスの溶出 量が多すぎて寿命が極度に短くなるとともに、これ以上 含有させても銀イオン安定化にはあまり効果がない。

【0013】酸化アルミニウム(A1,O,)成分は必 須成分ではないが、ガラスの溶出を抑制するとともに、 銀イオンと結合するアルミニウムイオンを与えて銀イオ ンの安定化に寄与するもので、その含有量は0~20重 20 量%、好ましくは2~15重量%である。20重量%を 越えるとガラスの溶出量が少なすぎて抗菌性は弱くな り、またガラスの粘性が増大して溶融し難くなる。

【0014】一般に、ナトリウム、カリウム、リチウム 等のアルカリ金属は、一次イオン化エンタルピー値が低 く、それ自身がイオン化し易い傾向がある。銀含有ガラ スの中において銀は銀イオンとして存在しているので、 このガラスは当初は無色の状態にある。しかし、このガ ラスが例えば熱可塑性樹脂等に粉体の形で練り込まれる 際に、200℃以上の高温にさらされることになり、熱 30 可塑性樹脂中に微量に存在する水が、ガラスからの銀イ オンおよびアルカリ金属イオンの溶出を促進し、溶出し た銀イオンは、おそらくガラス表面で、還元されて銀原 子となる。この銀イオンの還元はそこに共存するアルカ リ金属イオンの存在により促進される。そして、還元さ れた銀原子は更に凝集して銀コロイドとなり、この銀コ ロイドは可視光を吸収するので、樹脂に変色を生じさせ ることになる。他方、このガラスが熱硬化性樹脂に練り 込まれる場合には、成形時の熱処理温度は低いため、樹 脂成形時での変色は起こり難いが、樹脂製品として熱水 40 中で使用される際に、樹脂製品中に取り込まれた熱水に より、同様に銀イオンが還元・凝集して銀コロイドを生 成して樹脂に変色が生じることになる。本発明における ように、銀含有硼珪酸系抗菌性ガラスの中に、アルカリ 金属イオンが含まれていないか、または含有量が少ない と、上述のアルカリ金属イオンによる銀イオンの還元の 促進が妨げられ、その結果、樹脂の変色が防止される。 従ってNa,O、K,OおよびLi,O(以下これらをR, Oという)の含有量は上記変色を防止するためにはゼロ

ルカリ金属酸化物はガラスの溶融と溶出を促進する成分 である。アルカリ金属酸化物、Li,O、Na,O、及び K,O の合計含有量は0~4.9重量%、好ましくは0 ~4.5重量%である。4.9重量%を越えると、これ を含有させた抗菌性樹脂の成形時に於ける加熱、または 熱水中での使用における銀による変色が発生しやすくな

【0015】酸化カルシウム(CaO)、酸化マグネシ ウム(MgO)、および酸化バリウム(BaO)(以下 これらをR'Oという)は必須成分ではないが、R2O のガラスの溶融を補助するものであり、MgO、Ca O、及びBaOの合計含有量は0~20重量%であると とが好ましく、さらに好ましくは5~15重量%であ る。含有量が20重量%を越えると、ガラスの溶出量が 少なくなり抗菌性が弱められる。

【0016】酸化亜鉛(ZnO)成分は、必須成分では ないが、ガラス中で抗菌性、特に抗細菌性を示す亜鉛イ オンになる成分であり、その含有量は0~30重量%で あることが好ましく、さらに好ましくは0~20重量% である。30重量%を越えて含有させるとガラスの溶出 量が少なくなり抗菌性が弱められる。

【0017】酸化銀(Ag、〇)成分は、ガラス中で抗 菌性を示す銀イオンになる必須成分で、その含有量は 0.05~5.0重量%であることが好ましく、さらに好 ましくは0.1~2.0重量%である。0.05重量%未 満では銀イオンの溶出量が少なすぎて抗菌性に乏しく、 5.0 重量% を越えて含有させると抗菌性の少ない銀コ ロイドや金属銀の析出が多くなるし、銀は高価であるた め、5.0 重量%を上限とする。

【0018】その他の成分として、SO、、およびFe ,O,等を含有していても差し支えない。SO,はガラス 溶融時または再溶融時の昇温で髙温になるまでのガラス を酸化状態に保持して銀コロイドあるいは金属銀の析出 を防止する効果があり、その含有量好ましくは0~0. 1重量%、さらに好ましくは0~0.03重量%であ る。Fe,O,はガラス原料中の不純物としてガラス中に 含有されるが、多すぎると銀コロイドあるいは金属銀が 析出しやすくなるので、その含有量は好ましくは0~ 0.2 重量%、さらに好ましくは0~0.1 重量%であ る。SO、およびFe、O、以外の成分も、ガラスを着色 させたり失透させたりせず、ガラスの溶出性を著しく低 下させない範囲で、含有しても差し支えない。

【0019】本発明の抗菌性ガラスは、微小体の形で利 用されることが好ましい。微小体としては、粉体、フレ ーク、繊維等の形状を有するものであり、平均粒径が 0. 1~50μm、さらに好ましくは0. 5~30μm の粉体、平均厚みが0.3~20μmで、平均長径が1 000μm以下のフレーク、および平均直径が0.3~ 30μmの繊維等が好ましく用いられる。抗菌性ガラス またできるだけ少量であることが好ましいが、他方、ア 50 の微小体は、樹脂、石膏、セメント等の中に分散含有さ

せて利用される。特に抗菌性ガラスの微小体を、好まし くは0.05~10重量%、より好ましくは0.1~5 重量%、分散含有させた抗菌性樹脂組成物が最も有用で

【0020】前記樹脂としては、天然樹脂、半合成樹 脂、合成樹脂のいずれであってもよく、また熱可塑性樹 脂、熱硬化性樹脂、無機繊維強化熱可塑性樹脂、無機繊 維強化熱硬化性樹脂のいずれであってもよく、これらは 各種の成型品、フィルム、塗料等の形態で使用される。 【0021】具体的な樹脂としては、ポリエチレン、ポ 10 リプロピレン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル・ブ タジエン・スチレン共重合樹脂(ABS樹脂)、アクリ ロニトリル・スチレン共重合樹脂(AS樹脂)、ポリ塩 化ピニリデン、ポリアミド、ポリスチレン、飽和ポリエ ステル樹脂、ポリアセタール、ポリビニルアルコール、 ポリカーボネート、アクリル樹脂、ふっ素樹脂、ウレタ ン樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂(EVA樹 脂)等の熱可塑性樹脂;不飽和ポリエステル樹脂、ビニ ルエステル樹脂、シリコーン樹脂、変性シリコーン樹 脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポ 20 キシ樹脂等の熱硬化性樹脂; 天然ゴム; 合成ゴムを挙げ ることができ、また、繊維強化材で強化したこれら樹 脂、例えば繊維強化ポリエチレン、繊維強化ポリプロビ レン、繊維強化塩化ビニル、繊維強化ABS樹脂、繊維 強化AS樹脂、繊維強化ナイロン、繊維強化ポリエステ ル、繊維強化ポリ塩化ビニリデン、繊維強化ポリアミ ド、繊維強化ポリスチレン、繊維強化ポリアセタール、 繊維強化ポリカーボネート、繊維強化アクリル樹脂、繊 維強化ふっ素樹脂、繊維強化ポリウレタン、繊維強化フ ェノール樹脂、繊維強化ユリア樹脂、繊維強化メラミン 30 樹脂、繊維強化不飽和ポリエステル樹脂、繊維強化ビニ ルエステル樹脂、繊維強化エポキシ樹脂、繊維強化ウレ タン樹脂等を挙げることができる。

【0022】上記の強化用繊維としてはガラス繊維、炭 素繊維、セラミック繊維などの無機繊維およびポリアミ ド繊維、アラミド繊維などの有機繊維が挙げられるが、 その中でガラス繊維が好ましく用いられる。これらの繊 維は樹脂に対して通常、1~50重量%配合させる。と れらの繊維の一部を上述の硼珪酸系銀含有抗菌性ガラス の繊維で置換することもできる。また繊維以外に炭酸カ 40 ルシウム、水酸化アルミニウム、マイカなどの充填剤を米

* 樹脂組成物に添加しても良い。

[0023]

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態につい て詳細に説明する。との発明の実施例と比較例で製造さ れたガラス粉末及びそれを含有する樹脂組成物につい て、以下の測定、判定方法及び判定基準によってその性 能が判断される。

【0024】(1)樹脂組成物の抗菌性の性能判定

(a)使用する菌株の種類

大腸菌 : IFO3972 黄色ブドウ球菌 : 1FO12732

(b) 抗菌性の判定

銀等無機抗菌剤研究会制定

"抗菌加工製品の抗菌力試験法1(1996年度追補 版)"

(c) 判定基準

抗菌性の判定基準は、下記表1 に記載する。

ここで表1のND及びlogDとは、 "抗菌加工製品の 抗菌力試験法1(1996年度追補版)"による結果に おいて、ND:培養後の生菌数がゼロ、10gD:培養 後の生菌数を常用対数で示した値である。NDまたは1 og D値により、「○」(抗菌性優秀)、「△」(抗菌 性良好)、および「×」(抗菌性不良)を判定する。

【0025】(2)変色性の性能判定

(a) 判定方法

抗菌ガラスを含有しない樹脂成形体と、実施例又は比較 例で製造されたガラスを含有した樹脂成形体について、 後述の変色試験前後の色差(△E)を測色色差計(日本 電色工業株式会社製 Z - 1001DP型)で測定し、次 式に従って変色性を算出した。

 $\triangle E 1 = \triangle E * - \triangle E X$

ことで、 \triangle E1:ガラス含有の樹脂成形体の変色、 \triangle E ※:ガラス含有の樹脂成形体の色差、△EX:ガラスを 含有しない樹脂成形体の色差である。

(b) 判定基準

判定基準は、熱硬化性樹脂、PBT樹脂の樹脂種類別に表 1に示す。 $\triangle E 1$ の値により、「〇」(変色性優秀) 「△」(変色性良好)、および「×」(変色性不良)を 判定する。

[0026]

【表1】

抗菌性 ND 0 < logD ≤ 2 < logD	=====================================	===== O	======= Δ	======= ×			
変色性1(熱硬化性樹脂) \triangle E1 \le 1 0 < \triangle E1 \le 1 5 < \triangle E1 変色性2(PBT樹脂) \triangle E1 \le 5 < \triangle E1 \le 1 0 < \triangle E1	変色性1(熱硬化性樹脂)	Δ E1 ≦ 1 0	10<∆E1≦15	1 5 <∆E1			

【0027】[実施例1~6、比較例1~4]ガラスの原 料を電気炉にて1400~1500℃で2時間溶融した 50 銀含有抗菌性ガラス粉末を得た。このガラスの組成は、

後、ボールミルにて粉砕し平均粒径10μmの硼珪酸系

表2の様であった。なお、比較例4ではガラス粉末を使 用しなかった。

【0028】(熱硬化性樹脂での評価) このガラス粉末 を市販のピス系ピニルエステル樹脂(昭和髙分子(株) 製「リポキシ R-802」):水酸化アルミニウム: ガラス粉末=100:150:1の重量比になるように 混合した。との混合物に、反応促進剤としてのナフテン 酸コバルトと硬化剤としてのメチルエチルケトンパーオ キサイドを加え、厚みが3mmになるように成形し、2 板を得た。この操作で得た樹脂成形品を5cm角に切断 し、変色性については、90℃の高温水槽に100時間 浸漬した後の変化で評価した。また、抗菌性については 成形直後の成形板で評価した。

【0029】評価結果を表3に示した。アルカリ金属を 0~4.9重量%含む実施例1~6は、アルカリ金属を 6~10重量%含む比較例1~3に比して、優れた抗菌 性を維持しつつ、変色が防止されていることがわかる。 【0030】[実施例7, 8、比較例5~7]ガラスの 原料を電気炉にて1400~1500℃で2時間溶融し*20

Aq₂ O

*た後、ボールミルにて粉砕し平均粒径10 μmの硼珪酸 系銀含有抗菌性ガラス粉末を得た。このガラスの組成 は、表4の様であった。なお、比較例7ではガラス粉末 を使用しなかった。

【0031】(熱可塑性樹脂での評価)上記のガラス粉 末1 重量部を市販のポリブチレンテレフタレート樹脂 (PBT樹脂) 99重部にシリンダー温度260℃の押 し出し成形により練り込み、次いでシリンダー温度26 0℃の射出成形により60mm×60mm×3mmの樹 4時間静置後、90℃で3時間加熱硬化させて樹脂成形 10 脂成形板を作製した。この成形後の変色の程度をガラス 粉末無添加品と比較した。また、抗菌性もこの樹脂成形 板を用いて評価した。

> 【0032】評価結果を表5に示した。熱可塑性樹脂に おいても、アルカリ金属を0~4.9重量%含む実施例 7,8は、アルカリ金属を6~10重量%含む比較例 5,6に比して、優れた抗菌性を維持しつつ、変色が防 止されていることがわかる。

[0033]

【表2】

実施例番号 比較例番号 成分 1 3 4 5 R 1 2 3 Na₂ O 0 2.0 4.0 2.0 0 0 6.0 8.0 8.0 K₄O 0 0 0 0 2.0 0 0 0 0 Li₂O 0 0 0 0 0 2.0 0 0 2.0 B₂ O₃ 45.5 44.5 43.5 38.0 38.0 38.0 42.5 35.0 40.5 40.0 39.0 38.0 38.5 38.5 38.5 SiO 37.0 35.5 35.0 A7, O, 10.0 10.0 10.0 5.0 5.0 5.0 10.0 5.0 10.0 Ca₀ 4.0 4.0 0 8.0 0 8.0 4.0 8.0 4.0 Mq0 0 0 0 0 8.0 0 0 0 O 4.0 RaO 0 0 8.0 0 0 0 ZnO 0 0 0 8.0 8.0 0 0 8.0

0.5 0.5 0.5 0.5 0.5

[0034]

※ ※【表3】

0.5 0.5 0.5

	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	 4
 ピ <i>ニル</i> ポリエステル(重量部)	100	 同左	"		 "				"	
A1(OH), (重量部)	150	同左		"	"	"	"	"	n	"
促進剤(重量部)	0.1	同左		"	"	"	"	"	"	"
硬化剤(重量部)	0.1	同左		"	"	"	"	"	"	"
抗菌ガラス量(重量部) 	1.0	1.0 	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
変色性(△E1)	0	0	0	0	0	0	×	×	Δ	0

FΙ

C 0 3 C 3/093

C 0 8 K 3/40

C08L 101/00

14/00

テーマコード(参考)

(51) Int.C7.7

C 0 3 C 3/093

C 0 8 K 3/40

CO8L 101/00

14/00

識別記号

```
Fターム(参考) 4G062 AA09 AA15 BB05 DA04 DA05
```

DA06 DB01 DB02 DB03 DB04

DC04 DC05 DC06 DD01 DE01

DE02 DE03 DE04 DF01 EA01

EA02 EA03 EA10 EB01 EB02

EB03 EC01 EC02 EC03 ED01

ED02 ED03 ED04 EE01 EE02

EE03 EE04 EF01 EG01 EG02

EG03 EG04 FA01 FA10 FB01

FC01 FD01 FE01 FF01 FG01

FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01

GB01 GC01 GD01 GE01 HH01

HH03 HH04 HH05 HH07 HH09

HH11 HH13 HH15 HH17 HH20

JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10

KK01 KK03 KK05 KK07 KK10

NN40 PP14

4J002 AA011 AA021 BF011 CF071

DL006 DL007 FA047 FD017

FD186